



# 特 許 願

昭和49年7月8日

特許庁長官 齋藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 **ガラス原料組成物**
2. 発明者 **三重県松阪市沢部田8番地  
田 雨 平 次 (外2名)**

3. 特許出願人 **山口県宇部市大字沖宇部5268番地  
(220) セントラル硝子株式会社  
代表者 吉 井 幸 夫**

4. 代 理 人 **東京都千代田区錦町4丁目5番地 (〒102)  
(6513) 弁護士 月 村 茂 夫  
電話 東京 (263) 3861-3  
49-077382**

## 明 細 書

1. 発明の名称 **ガラス原料組成物**
2. 特許請求の範囲  
通常のガラス原料において、芒硝もしくは石膏の量を減じもしくは省略とし、及び/又は硝化ナトリウムもしくは硝酸カルシウムを添加したことを特徴とするガラス原料組成物。
3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス原料とくに硼砂、ドロマイト、石灰石、ソーダ灰等より成るソーダ石灰ガラス用原料組成物に関するものである。

かかる原料を溶融により溶融し、成形して得られるガラス製品のうちたとえばガラス板を加熱後急冷して得た熱強化ガラス板は、その製造後において時として自然に破壊する所謂自壊と称する現象を呈することが知られている。その原因の一つとしてガラス板中に酸化ニッケル系の微細な結晶が存在し、その結晶はガラス板の製造後その結晶構造を徐々に転移するととも

## ① 日本国特許庁

# 公開特許公報

- ①特開昭 51-7006
- ③公開日 昭51.(1976) 1.21
- ②特願昭 49-77382
- ②出願日 昭49.(1974) 7.8
- 審査請求 有 (全4頁)

## 庁内整理番号

7417 4/  
7417 4/

## ② 日本分類

21 A/  
21 A2

## ⑤ Int.Cl<sup>2</sup>

C03C 1/00  
C03C 3/04

にその体積を膨張し、そのためにガラス板に歪を生じさせる自壊の始発点となることが知られている。

本発明は、ガラス原料組成物において、芒硝もしくは石膏の量を減少もしくは省略とし、及び/又は硝化ナトリウムもしくは硝酸カルシウムを添加することにより、その原料組成物を溶融して成形されたガラスの中にかかる自壊の原因となるような酸化ニッケル系の結晶が生成することを可及的に防止するようにしたものである。

かかる自壊の原因となる酸化ニッケル系の結晶とは  $Ni_{1-x}O$  ( $x=0\sim0.05$ ) で表わされているもので、一般に  $NiO$  の位置すなわち陽イオン側にはニッケルの他少量の  $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$  等が、また  $O$  の位置すなわち陰イオン側には硫酸の他少量の  $S$ 、 $As$  等が固溶されている結晶であつて、これは溶融ガラスが冷却し、成形されてガラス製品となる過程であるいはそのガラス製品が熱強化のため再加熱されたとき高温固溶結晶としてガラス中に生成されるが、そのガラスが

常態となれば該結晶は低濃型結晶にまわめて徐々に転移するものである。しかもその転移に際し約2.5%の体積膨張を伴いこれを含むガラス製品に歪を生じさせる起因となる。

その体積膨張による局部応力がガラス製品の強度を超える場合、たとえば厚さ6mmの熱強化ガラス板では約80μ以上の $\text{Ni}_{1-x}\text{B}$ の結晶粒子がその中央にあつて前記の体積膨張を起こすところのガラス板を破壊することが認められる。

なお、 $\text{Ni}_{1-x}\text{B}$ 結晶の転移点は、その固溶体の元素の組成および量によつて異なるもほぼ379℃付近であり、熱強化ガラス製品を製造する温度と同等かあるいは低い温度である。

しかして、かかる自燃の原因となる前記 $\text{Ni}_{1-x}\text{B}$ であらわされる結晶の構成成分のうち、陽イオン側の成分はガラス原料中の不純物としてあるいはガラス槽類の被覆部材等より混入するものであり、陰イオン側の成分はガラス原料として用いられている芒硝・石膏等の硫酸塩の溶融分解で生じる硫酸酸化物の解離によつて生ずる硫酸

及びガラスの着色剤として加えた原料等によるものであり、かかる成分の反応によつて生成するものである。

なお、芒硝又は石膏を用いた原料組成物を溶融すれば、その高温状態でこれら硫酸塩より前述のごとく生じる硫酸酸化物と硫酸との間に解離平衡があり、この解離で生じた硫酸が酸化物を生成させるが、かかる際、硫酸ナトリウムあるいは硫酸カルシウムも溶融分解して酸素を放出し、溶融ガラス中の酸素分圧を高め、前記の硫酸酸化物と硫酸の解離をおさへ、かつ混入したニッケル、鉄、銅等の金属、もしくはこれら金属を含む合金、あるいはガラスの着色剤として加えた金属等を酸化させることにより酸化物の生成を抑える。又、芒硝あるいは石膏を皆無とした場合は硫酸ナトリウムあるいは硫酸カルシウムにより前記のごとく溶融ガラス中の酸素分圧を大きくすることで同様に金属を金属酸化物化せしめてガラス相に拡散せしめ金属酸化物を形成せしめないようにするものである。

を改善する傾向がある。

芒硝、石膏、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム等についてはガラスの定められた成分であるナトリウム、カルシウムを有するのでその比率をいたずらに変更することは許されないのは勿論であり、また、芒硝、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム等はガラスの溶融促進、清澄剤としての作用を有するものである。従つて、たとえば硫酸ナトリウムを増量するときはそのナトリウム分に相当する芒硝量を減少させ、硫酸カルシウムを新たに添加するときはそのカルシウム分に相当する石灰石の量を減少させ、かつガラス槽類におけるガラス原料の溶融、清澄の状況に応じてそれらの量を本発明の範囲内で増減する必要がある。

本発明は、ガラス原料中の芒硝又は石膏の量を減少させることによつて溶融ガラス中の硫酸分圧を低下させて有害な $\text{Ni}_{1-x}\text{B}$ 相の生成を阻止し、もしくは $\text{Ni}_3\text{B}_2$ のごとく自燃の起因とはならない結晶相等とするものである。

本発明はまた、ガラス原料中の芒硝又は石膏を皆無として前記のごとく硫酸化合物の生成を防止し、もしくはガラス原料に硫酸ナトリウムもしくは硫酸カルシウムのごとく溶融分解において生じる酸素により $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 等の金属を酸化するさせて $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等としてガラス中に拡散させ、また上記硫酸塩に起因する硫酸酸化物の解離によつて生じた硫酸を酸化するさせて自燃の原因となる硫酸化合物を生成させないようにしたものである。

硫酸カルシウムは硫酸ナトリウムよりも融点が高く、従つて硫酸ナトリウムよりも高温で酸素を放出するので、酸化ニッケル等の酸化物の焼成をより十分に行うことができる。なお、カーボンがあると還元雰囲気となるので金属の酸化

次に、本発明の実施例について述べる。第1表に示すごとく各種の原料を粉砕体として混合し、各原料組成物300グラムに対し重量約100ミクロンの酸化ニッケル微粒を0.5グラム添加、混合したものを電気炉で加熱溶融し、

第 1 表

試料番号	試料	石灰石 (CaCO <sub>3</sub> )	ソーダ灰 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	セシウム (Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	石 膏 (CaSO <sub>4</sub> )	カーボン	硝酸ナトリウム (NaNO <sub>3</sub> )	硝酸セシウム (CsNO <sub>3</sub> )
1	2024	92.7	10.2	10.1	24.8	0	1.1	0
2	2025	92.7	10.2	10.1	24.8	0	0	0
3	2026	92.7	10.2	10.2	14.9	0	0	0
4	2027	92.7	10.2	10.2	14.9	0	1.1	11.9
5	2028	92.7	10.2	10.2	0	0	1.1	0
6	2029	92.7	10.2	10.2	0	0	0	0
7	2030	92.7	10.2	14.3	49.6	0	2.8	0
8	2031	92.7	10.2	10.1	0	0	0	29.7
9	2032	92.7	9.1	16.9	0	0	0	20.8
10	2033	92.7	9.0	17.1	0	0	0	11.9
11	2034	92.7	9.3	18.0	0	0	0	2.8
12	2035	92.7	9.1	16.6	14.7	0	0	0
13	2036	92.7	10.2	10.2	24.8	0	1.1	0
14	2037	92.7	9.4	18.0	0	29.8	1.1	0

1450℃で2時間保持したのちこれを冷却固化し、その中に残留した酸化ニッケルの微粒の個数を顕微鏡下で計数し、ガラス1グラム当りの数としてあらわしたものを第2表に示す。なお、第1表中の試料番号1はごく普通のソーダ石灰ガラス板用原料組成を示す。

また、第1表のものと同様の各原料500グラムにニッケル純0.3グラムを加え、これらを電気炉で加熱溶解し1450℃で2時間保持したのちこれを冷却固化し、ニッケルの添加により生じたガラス中の結晶相を固定し、その結果を第3表に示す。

添加したニッケルは酸化ニッケルとしてガラス中に拡散するもの、未反応でNi単相としてガラス中に残留するもの、および溶解ガラス中の硫酸と反応してNi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>あるいはNi<sub>1-x</sub>Sのごとき硫化物結晶を生成するものとに分れる。

第 2 表

試料番号	酸化ニッケル微粒 残留個数/ガラス1グラム
1	20~25
2	0~1
3	5~5
4	5~7
5	2~3
6	0~1
7	20~60
8	0~0.5
9	0
10	0
11	0
12	0
13	4~6
14	20~25

第 3 表

単位 %

試料番号	Ni単相 割合	NiとNi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> の共存 物の割合	Ni <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 単相 の割合	Ni <sub>1-x</sub> S 単相の割合	ガラス中に 拡散した割合
1	0	25	25	20	30
2	0	30	50	10	50
3	0	25	20	10	45
4	33	33	20	0	14
5	80	0	0	0	20
6	80	0	0	0	20
7	0	25	55	33	9
8	70	0	0	0	30
9	60	0	0	0	40
10	80	0	0	0	80
11	25	0	0	0	75
12	80	0	0	0	20
13	0	50	25	10	15
14	0	25	25	20	30

以上によりガラス原料において、芒硝等の量を減じもしくは省略とし、あるいは硫酸塩を添加すると、ガラスの中の $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ 結晶が著減すること、すなわちガラス原料組成物において試料番号系2～6及び系8～13のものは系1、7および14に比して生成する硫化物の量が皆無あるいは極めて微量であることが明らかである。

本発明によれば、ガラス原料組成物を熔融成形して得られたガラス製品の自燃の一つの原因である硫化ニッケル結晶の生成を可及的に防止し得るという著効を有するものである。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁護士 月 村 高 外1名

特開 昭51-7006(4)

# 5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通	
(2) 図 面	1 通	5 字削除
(3) 願 書 副 本	1 通	
(4) 委 任 状	1 通	
(5)		

# 6. 前記以外の代理人発明者および特許出願人

## (1) 代理人

東京都千代田区錦町4丁目5番地(〒102)

(7147) 弁護士 佐 田 守 雄

電話東京(283) 3861～3

## (2) 発明者

〒 504 番地  
三重県松阪市大口町  
大 越 正 男

〒 788 番地  
三重県松阪市大平尾町  
伊 藤 俊 明